

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-111544

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 C 1/95		G 0 3 C 1/95
1/32		1/32
1/38		1/38
1/76	5 0 1	1/76 5 0 1
7/00	5 1 0	7/00 5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 21 頁)		

(21) 出願番号 特願平8-264141

(22) 出願日 平成8年(1996)10月4日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 外園 裕久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 白土 健太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小澤 孝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】表面光沢、ヘイズ、粒状性又は膜脆性を悪化させないで、耐圧力性及び高湿度下での耐接着性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、少なくとも一層がコロイド状シリカをコア、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有する有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合粒子を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、少なくとも一層がコロイド状シリカをコア、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有する有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 該複合粒子が、水性媒体中、分散安定化剤の存在下で、

(a) コロイド状シリカ

(b) オルガノアルコキシシランをカップリング反応させ、その後、

(c) 有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有するモノマーを少なくとも1種含むエチレン性不飽和モノマーを重合する反応操作によって得られることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 分散安定化剤が陰イオン界面活性剤および/もしくは高分子分散安定化剤であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 オルガノアルコキシシランがメタクリロイル基を含有していることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 (a)、(b)および(c)の組成比が(a)の100重量部に対して(b)は0.1~50重量部、(c)は3~1000重量部であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐圧力性、耐接着性、膜強度の改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料においてコロイダルシリカを保護層および乳剤層に添加する方法は圧力による濃度変化(耐圧力性)を改良する手段として従来より知られている。例えば、特開平6-95300号公報にはコロイダルシリカの表面をゼラチンと架橋可能な官能基で修飾して膜の経時劣化を改良する技術内容が開示されている。しかし該修飾シリカ粒子は膜中での分散安定性が悪く膜脆性の改良効果も不十分であった。また、特公平7-119961号公報には(メタ)アクリル酸エステルとコロイダルシリカからなる複合ラテックスを使用して、感度、コントラストの低下がなく、耐圧力性を改良する技術が開示されている。しかし該特許記載の複合ラテックスは複合化が不完全であり、十分な耐圧力性が得られず、また膜脆性の改良効果も不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は表面光沢、ヘイズ、粒状性、膜脆性を悪化させることなくハロゲン化銀写真感光材料の耐圧力性および高湿度下での耐接着性を改良する微粒子組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、少なくとも一層がコロイド状シリカをコア、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有する有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。さらに、本発明の複合粒子は、水性媒体中、分散安定化剤の存在下で、

(a) コロイド状シリカ

(b) オルガノアルコキシシランをカップリング反応させ、その後、

(c) 有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有するモノマーを少なくとも1種含むエチレン性不飽和モノマーを重合する反応操作によって得られることが望ましい。この製造方法のさらに好ましい態様は該分散安定化剤が陰イオン界面活性剤および/もしくは高分子分散安定化剤であり、媒体中で実質的にミセルを形成しない状態で重合が行われ、該オルガノアルコキシシランがメタクリロイル基を含有しており、

(a)、(b)および(c)の組成比が(a)の100重量部に対して(b)は0.1~50重量部、(c)は3~1000重量部である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の複合粒子は、コロイド状シリカをコアとし、有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合粒子であり、平均粒子径が0.005 μ m以上1 μ m以下であることを特徴としている。コア部分に用いられるコロイド状シリカ(コロイダルシリカ)は、平均粒径が1nm以上1 μ m以下の無水珪酸の微粒子のコロイド(膠質)を指し、特開昭53-112732号、特公昭57-009051号、同57-51653号等の各公報に記載されているものを参考にすることができる。これらのコロイド状シリカはゾル-ゲル法で調製して使用することもできるし、市販品を利用することもできる。コロイド状シリカをゾル-ゲル法で調製する場合には Werner Stober et al ; J. Colloid and Interface Sci., 26, 62-69 (1968)、Ricky D. Bradley et al ; Langmuir 6, 792-801 (1990)、色材協会誌、61〔9〕488-493 (1988)を参考に合成できる。また、市販品を使用する場合は日産化学(株)製のスノーテックス-XL(平均粒径40~60nm)、スノーテックス-YL(平均粒径50~80nm)、スノーテックス-ZL(平均粒

径70~100nm)、PST-2(平均粒径210nm)、MP-3020(平均粒径328nm)、スノーテックス20(平均粒径10~20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}>57$)、スノーテックス30(平均粒径10~20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}>50$)、スノーテックスC(平均粒径10~20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}>100$)、スノーテックスO(平均粒径10~20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}>500$)等を好ましく使用することができる(ここで $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ とは二酸化ケイ素と水酸化ナトリウムの含有重量比を水酸化ナトリウムを Na_2O に換算して表したものであり、カタログに記載されている)。市販品を利用する場合はスノーテックス-YL、スノーテックス-ZL、PST-2、MP-3020、スノーテックスCが特に好ましい。コロイド状シリカの主成分は二酸化ケイ素であるが、少量成分としてアルミナあるいはアルミン酸ナトリウム等を含んでもよく、さらに安定剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基やテトラメチルアンモニウムのような有機塩基が含まれていてもよい。

【0006】オルガノアルコキシシランはコアを構成するコロイド状シリカ粒子表面を疎水化し、重合場を提供する機能を担う本発明に必須の成分である。オルガノアルコキシシランで修飾したコロイド状シリカの表面は未修飾のシリカ粒子と比べ粒子表面での重合効率が高く、オルガノアルコキシシラン未使用の場合と比べポリマー単独粒子の副生およびシェルポリマー未被覆シリカ粒子残存量の少ない該複合粒子分散物を提供することができる。

【0007】オルガノアルコキシシランの好ましい例としてはトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス

(β メトキシエトキシ)シラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0008】この中でも n -ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。

【0009】該オルガノアルコキシシランによるコロイド状シリカの表面修飾反応はコロイド状シリカがゲル化しない条件下であればいかなるpHで行われてもよいが、オルガノアルコキシシランの加水分解および縮合を迅速に進めるため5以下もしくは6.5以上、さらに好ましくは7以上10以下のpHでカップリング反応が行われることが望ましい。また、必要に応じて反応系は加熱されてもよいし、また補助溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなどが添加されてもよい。コロイド状シリカの表面修飾反応に関しては、前述の Ricky D. Badley et al; Langmuir、6、792-801(1990)を参考にすることができる。

【0010】該オルガノアルコキシシランによるコロイド状シリカのカップリング反応時および後続のシード重合時には分散安定化剤を存在させておくことが必要である。コロイド状シリカのカップリング反応時に分散安定化剤を使用しない場合、該オルガノアルコキシシランによるシリカ表面修飾が進行するにつれ粒子表面が疎水化しコロイド状シリカの水性媒体中での分散安定性が低下するため、凝集しやすくなる。分散安定化剤は修飾(疎水化)されたシリカ粒子表面に吸着し、カップリング反応後のコロイド状シリカの分散安定性を維持することができる。カップリング反応後のコロイド状シリカの安定化に必要な分散安定化剤量はコロイド状シリカの粒子径によって異なり、粒子径の小さなコロイド状シリカを用いる場合には(比表面積が大きい)多量に必要であり、また粒子径の大きなコロイド状シリカに対しては少量でよい。本発明で好ましく用いられる分散安定化剤の濃度範囲は溶液濃度が 1.0×10^{-6} g/リットル~20 g/リットルである。

【0011】一方、分散安定化剤は一般に界面活性剤を有する有機化合物であるため過剰に使用すると媒体中に多数のミセルを形成し、この結果、該オルガノアルコキシシランによって修飾されたコロイド状シリカ表面上だけでなくミセル内部でも重合反応が進行し、有機ポリマーのみから構成された微粒子(別粒子)を副成するため好ましくない。したがって、分散安定化剤の使用量は修

飾シリカの分散安定性を維持する量以上で、かつ（重合開始時点に）媒体中でミセル形成する濃度以下の範囲であることが望ましい。

【0012】本発明で好ましく用いられる分散安定化剤は陰イオン界面活性剤および／もしくは高分子分散安定化剤である。本発明に使用できる陰イオン界面活性剤としてはラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど高級脂肪酸のアルカリ金属塩類（セッケン）、ラウリン硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩などの高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩類、ラウリルアルコールエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩などの高級アルキルエーテル硫酸エステル塩類、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸類、硫酸化オレフィン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩類、アルキルアリールスルホン酸塩、ホルマリン縮合ナフタレンスルホン酸塩、 α -オルフィンスルホン酸塩類、オレイル（N-メチル）タウライドなどアルキル（N-メチル）タウライド類、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウムなどスルホコハク酸ジエステル型界面活性剤、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルモノナトリウム塩、高級アルコールエチレンオキシド付加物のリン酸エステル塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。

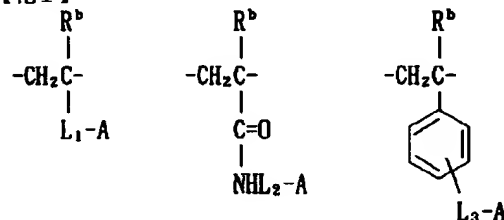
【0013】また、本発明には分散安定化剤として高分子分散安定化剤を使用もしくは併用することもできる。好ましい高分子分散安定化剤としてはゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン等の蛋白質、寒天、アルギン酸ナトリウム、デンブン誘導体等の糖誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース化合物、ポリビニルアルコール、末端鎖アルキル基変性ポリビニルアルコール、N-ビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、ビニアルコール、メチルビニルエーテル、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ビニルイミダゾールなどエチレン性不飽和モノマーを構成要素として有する単独重合体もしくは共重合体、またポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリ-2-メチルオキサゾリン等の合成親水性高分子等が挙げられる。また、高分子分散安定化剤はアンカー基と分散安定化基を分離したグラフトポリマーやブロックポリマー、もしくはマクロマー（分散安定化剤プレカーサー）を用いても構わない。この中で特に好ましいのはポリビニルピロリドン単独重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸である。高分子分散安定化剤の好ましい分子量範囲は2,000~800,000であり、好ましい高分子分散安定化剤の濃度は0.05g/リットル~50g/リットル

ルである。

【0014】本発明において、複合粒子のシェル部分（有機ポリマー）に含有される、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を含むポリマー単位を少なくとも含有する。好ましいポリマー単位は、ポリアクリル系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー又はポリスチレン系ポリマーであり、各々下記式で表わされる。

【0015】

10 【化1】



【0016】上記式中 R^b は水素原子、メチル基又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ を表わす。 L_1 、 L_2 及び L_3 は二価の連結基である。Aは共有結合を生成する官能基である。有機硬膜剤と反応して共有結合を生成する官能基およびゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基Aの好ましい例は以下の式（1）~式（14）であらわされる官能基であるが、これらに限定されるものではない。さらに、これらの官能基は単分散重合体粒子の炭素原子に直結していることが望ましい。

式（1）

【0017】

【化2】



【0018】（式中、 M^+ はアルカリ金属イオン（例えば Na^+ 、 K^+ ）またはアンモニウムイオンを表わす。）

式（2）

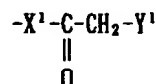


（式中、 R^1 は水素原子、アルキル基（例えばメチル基、エチル基）またはアラルキル基（例えばベンジル基）を表わす。）

式（3）

【0019】

40 【化3】



【0020】（式中、 X^1 は単結合または $-\text{O}-$ を表わし、 Y^1 は電子吸引基（例えば $-\text{CN}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{COC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ など）を表わす。）

式（4）



式（5）

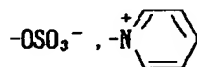


50 （式中、 X^2 は式（5）で示される官能基が求核試薬あ

7

るいは塩基と反応する際、置換反応あるいは脱離反応によって離脱する基（例えば $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、
【0021】

【化4】

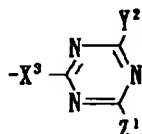


【0022】などを表わす。）

式(6)

【0023】

【化5】



【0024】(式中、 X^3 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)-$ を表わし、 R^2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基を表わす。 Y^2 、 Z^1 はハロゲン（例えば Cl 、 Br ）、アルコキシ基（例えばメトキシ基）、水酸基およびその塩、置換されても良いアミノ基を表わし、 Y^2 、 Z^1 の少なくとも1つはハロゲンである。）

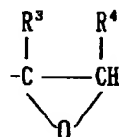
式(7)



式(8)

【0025】

【化6】



【0026】(式中、 R^3 、 R^4 は水素あるいは炭素原子数1~4のアルキル基を表わし、 R^3 、 R^4 はともに環を形成してもよい。)

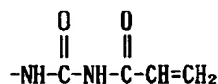
式(9)



式(10)

【0027】

【化7】



【0028】式(11)

【0029】

【化8】



8

【0030】(式中、 X^2 は式(5)の X^2 と同義)

式(12)

【0031】

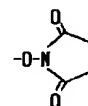
【化9】



【0032】(式中、 X^4 は式(12)の官能基がアミノ基と反応した際、容易に脱離する基（例えば Cl 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CN}$ 、

10 【0033】

【化10】



【0034】

【化11】



20 【0035】等)で、式(12)は一般式に活性エステル基あるいは混合酸無水物として知られているものを示す。)

式(13)

(式中 X^5 は Cl 、 Br 、 I をあらわす)

これらの中でもビニルスルホン基、グリシジル基又はアセチルアセトネート基を含むポリマー単位を有するポリマーが好ましい。

【0036】本発明に用いる複合粒子のシェルポリマーに含有される、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基、例えば式(1)~式(14)で表される基A（以後反応性官能基と称する）の導入方法についても特に制約はなく、その反応性官能基を有するモノマーを用いて重合反応を行い、シェル部分を製造してもよく、また、反応性基のないポリマーからなるシェル部分を製造してから、いわゆる高分子反応により前記の反応性官能基を導入してもよい。本発明では、反応性官能基を有するモノマーを用いた重合反応によりシェル部分を製造するのが望ましい。

40 【0037】本発明で使用される複合粒子のシェル部分を構成する、反応性官能基を有するモノマーの好ましい例（以後モノマーA群と称する）を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

A群

【0038】

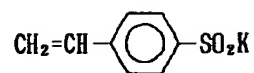
【化12】

(6)

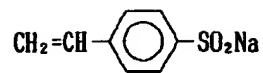
特開平10-111544

10

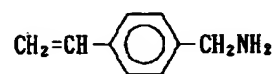
(モノマー-1)



(モノマー-2)



(モノマー-3)



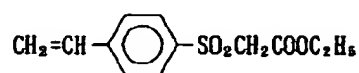
(モノマー-4)



(モノマー-5)



(モノマー-6)



(モノマー-7)



(モノマー-8)



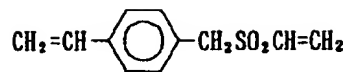
(モノマー-9)



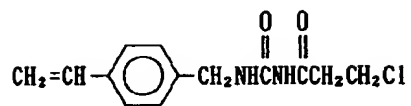
【0039】

* * 【化13】

11
(モノマー-10)



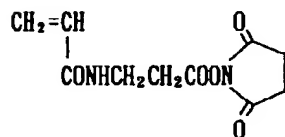
(モノマー-11)



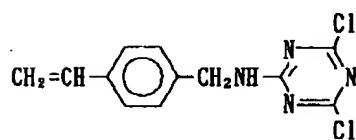
(モノマー-12)



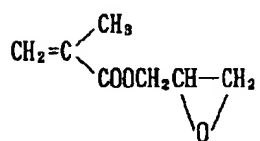
(モノマー-13)



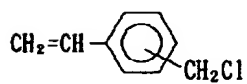
(モノマー-14)



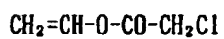
(モノマー-15)



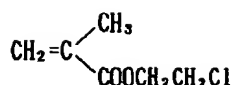
(モノマー-16)



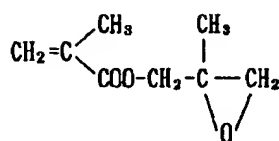
(モノマー-17)



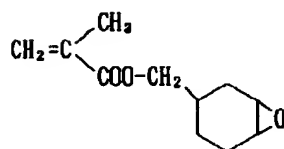
(モノマー-19)



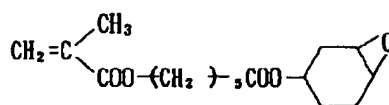
(モノマー-20)



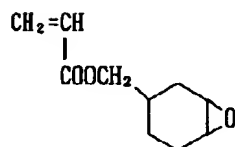
(モノマー-21)



(モノマー-22)



(モノマー-23)



【0041】またA群に代表される反応性官能基含有モノマーに次に挙げる例のようなモノマー（以後モノマーB1群と称する）を組み合わせ用いてもよい。

【0042】B1群

アクリル酸メチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル類、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレンなどスチレン類、他塩化ビニリデンなどハロゲン化ビニル類が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。これらのビニル系モノマーは単独で用いられてもよいし、お互いに組み合わせ用いられてもよい。

【0043】またこれらB1群に代表されるモノマーに次の例のようなエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する架橋性ビニルモノマー（以後、モノマーB2群と称*50

30*する）を組み合わせるか、あるいは代替して用いてもよい。

【0044】B2群

ジビニルベンゼン、4,4'-イソプロピリデンジフェニレンジアクリレート、1,3-ブチレンジアクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、1,4-シクロヘキシレンジメチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロピリデングリコールジメタクリレート、ジビニルオキシメタン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチリデンジアクリレート、エチリレンジメタクリレート、1,6-ジアクリルアミドヘキサン、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-(1,2-ジヒドロキシ)エチレンビスアクリルアミド、2,2-ジメチルー1,3-トリメチレンジメタクリレート、フェニルエチレンジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラメチレンジアクリレート、テトラメチレンジメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチリレンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパント

15

リアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ s -トリアジン、ビスアクリルアミド酢酸、エチリジントリメタクリレート、プロピリジントリアクリレート、ビニルアリルオキシアセテート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。またこれらのモノマーを組み合わせ

【0045】この中でも、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビス
10 アクリルアミド、トリメチロールプロパントリメタクリ*

16

*レート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートが特に好ましい。

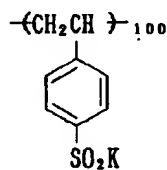
【0046】これらA群、B1群、B2群を組み合わせるにより合成される複合粒子のシェル部ポリマーの好ましい例（以後シェルポリマーSP群と称する）を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。式中モノマー含有率は重量%で表される。

SP群

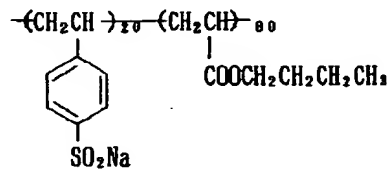
【0047】

【化15】

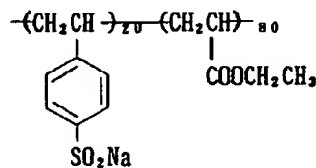
SP-1



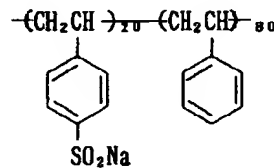
SP-2



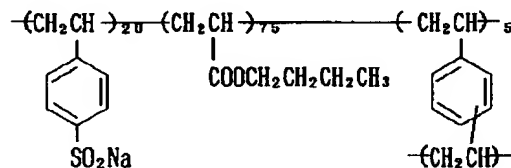
SP-3



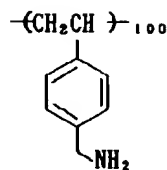
SP-4



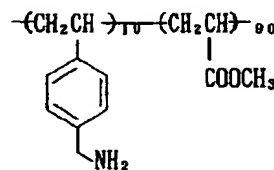
SP-5



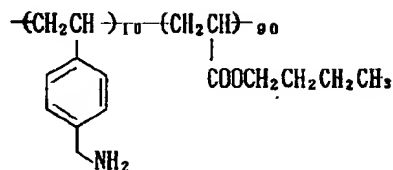
SP-6



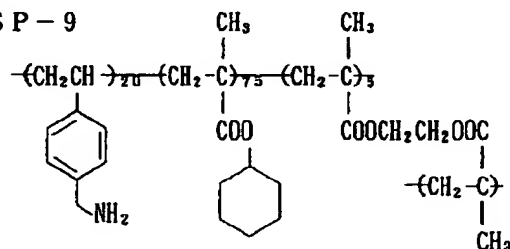
SP-7



SP-8



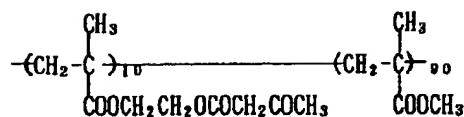
SP-9



【0048】

* * 【化16】

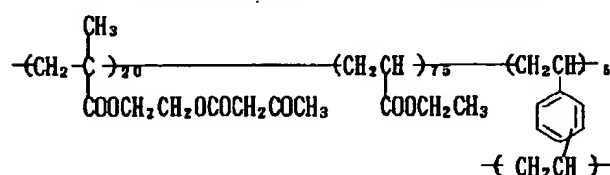
SP-10



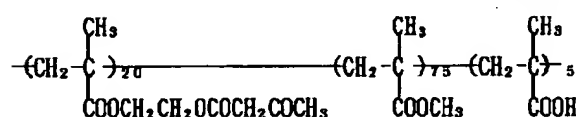
SP-11



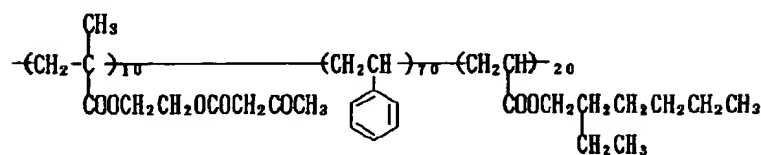
SP-12



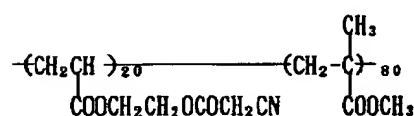
SP-13



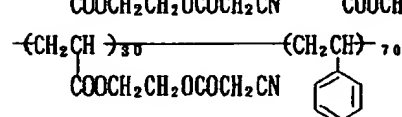
SP-14



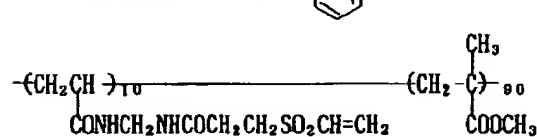
SP-15



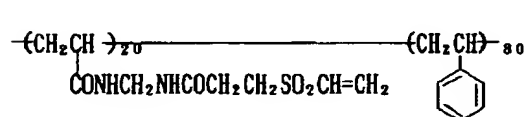
SP-16



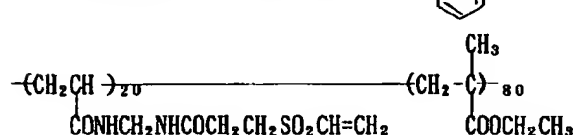
SP-17



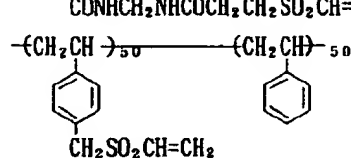
SP-18



SP-19



SP-20



【0049】


* * 【化17】

$$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{---}$$

C_6H_4
 $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$

$$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{70}\text{---}$$



$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$

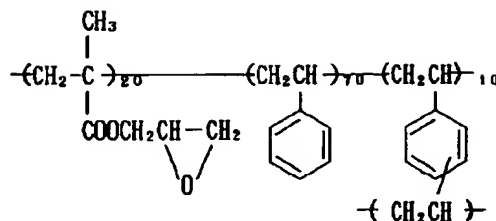
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

$$\begin{array}{ccccc} \text{-(CH}_2\text{CH)-}_{20} & \text{-(CH}_2\text{CH)-}_{70} & \text{-(CH}_2\text{CH)-}_{10} & & \\ | & | & | & & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 & \text{C}_6\text{H}_4 & & \\ | & & | & & \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH=CH}_2 & & \text{-(CH}_2\text{CH)-} & & \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{75}\text{---}(\text{CH}_2\text{C})_5\text{---} \\ \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})\text{---} \end{array} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{10}\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{90}\text{---} \\ \begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_4 & \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | & \\ \text{CH}_2\text{NHCONHCOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} & \end{array} \end{array}$$
$$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-(CH}_2\text{-C)}_{90}\text{-}$$

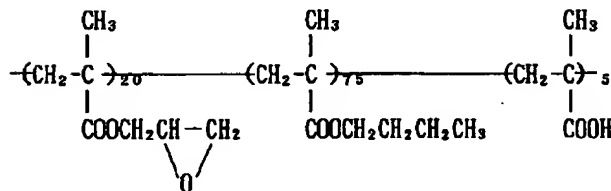
$\text{CONHCH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 COOCH_3

$$\left(\text{CH}_2 \text{CH} \left(\text{CONHCH}_2 \text{CH}_2 \text{COO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right) \right)_{20} - \left(\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_{80}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-}_{20}\text{---} \text{-(CH}_2\text{-C)-}_{80} \\ | \qquad | \qquad | \qquad | \\ \text{COOCH}_2 \text{CH-CH}_2 \qquad \text{COOCH}_3 \\ \qquad \quad | \\ \qquad \quad \text{O} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_{20}- \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{COOCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2\text{CH})_{20} \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

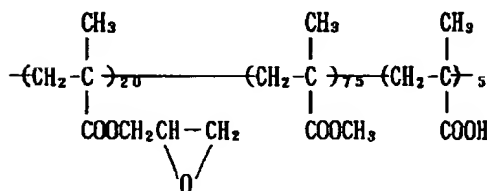
21
S P -30



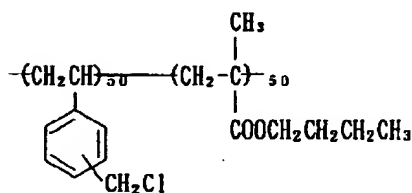
SP-31



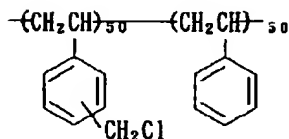
SP-32



SP-33



SP-34



【0051】本発明で使用する重合は、一般的な高分子合成法のラジカル重合法のうち乳化重合もしくは分散重合により行うことができる。ラジカル重合法全般については大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法（化学同人）〔1972〕や大津隆行：講座重合反応論1ラジカル重合（I）（化学同人）〔1971〕に、また乳化重合については室井宗一：高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）〔1970〕に、さらに分散重合については Barrett, Keih E.J.: Dispersion Polymerization in Organic Media (JOHN WILEY & SONS)〔1975〕の中で各製造法が詳細に記されている。

【0052】本発明で使用する重合が乳化重合の場合に*50

* 使用できる重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩等のアゾニトリル化合物、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド等のアゾアミド化合物が挙げられる。この中でも過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが好ましい。

【0053】本発明で使用する重合が分散重合の場合、

前述の表面修飾されたコロイド状シリカに対し高分子分散剤を加え、ビニルモノマーと開始剤は両方とも可溶だが、生成する重合体は不溶であるような媒体中で重合を行う方法が好ましい。

【0054】以下に分散重合を用いる場合の各構成因子である重合媒体、高分子分散剤、開始剤について述べる。重合媒体としては水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、ブタノール、 t -ブタノール、ペンタノール、ネオペンタノール、シクロヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール）、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなどを使用することができる。これらの媒体は単独で用いられても良いし、お互いに組み合わせて使用されてもよく、場合によってはさらに他の有機溶剤を混和させて用いても良い。本発明ではこの中でも水、メタノール、エタノール、イソプロパノールの単独もしくは混合液が好ましい重合媒体である。

【0055】本発明で使用される高分子分散剤は、前述の分散安定化剤と同様でよい。分散重合法を用いる場合に好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート)などのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $tert$ -ブチルパーオクトエートなどの過酸化化合物系開始剤等が挙げられる。

【0056】本発明の重合では、乳化重合および分散重合のいずれかの方法を用いる場合でも連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤として使用できる好ましい化合物としては、四塩化炭素、四臭化炭素、二臭化酢酸エチル、三臭化酢酸エチル、二臭化エチルベンゼン、二臭化エタン、二塩化エタンなどのハロゲン化炭化水素、ジアゾチオエーテル、ベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンなどの炭化水素、第三ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン(セチルメルカプタン)、 n -オクタデシルメルカプタン(ステアシルメルカプタン)、チオグリセロールなどのアルキル基、種々の官能基で変性されたアルキル基の末端にSH基を持つメルカプタン類などの

メルカプタン類、ジイソプロピルザントゲンジスルフィドなどのジスルフィド類、チオグリコール酸、2-エチルヘキシル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス-(チオグリコレート)などのチオグリコール酸誘導体などが挙げられる。連鎖移動剤を使用する場合の使用量はシェルを構成するビニルモノマーに対して10重量%以下とすることが望ましい。

(a)コロイド状シリカ、(b)オルガノアルコキシシランおよび(c)有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有するポリマーの組成比は(a)の100重量部に対して(b)は0.1~50重量部、(c)は3~1000重量部であることが好ましく、さらに好ましくは(a)の100重量部に対して(b)は1~30重量部、(c)は5~800重量部である。本発明の複合粒子の平均粒子径は0.005 μ m以上1 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.01 μ m以上0.5 μ m以下である。

【0057】本発明で使用される有機硬膜剤としては、クロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒドなど)、 N -メチロール化合物、ジオキサン誘導体、活性ビニル化合物(1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ- s -トリアジン、ビス(ビニルスルホニル)メチルエーテル、 N , N' -メチレンビス- β (ビニルスルホニル)プロピオンアミド)など、活性ハロゲン化合物(2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ- s -トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコロール酸など)イソオキサゾール類、ジアルデヒドでん粉、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチンなどを単独または組合せて用いることができる。なかでも、特開昭53-41220号、同53-57257号、同59-162546号、同60-80846号に記載の活性ビニル化合物および米国特許3, 325, 287号に記載の活性ハロゲン化合物が好ましい。

【0058】本発明のコロイド状シリカをコアとし、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有するポリマーをシェルとするコア/シェル状の複合粒子の好ましい例を表1、表2、表3および表4に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】

【表1】

表 1

NO.	コロイド状 シリカ	コア粒子 径 (nm)	分 散 剤	シリカ/ポリマー結合用モノマー	シ ェ ル ポリマー (SP群)	c/s比 (wt比)	Mn	Mw/Mn
P-1	A 100重量部	121	SA-4 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 2.5重量部	SP-1 100重量部	50/50	69900	2.2
P-2	B 100重量部	40~60	SA-3 5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 8重量部	SP-2 300重量部	25/75	112000	3.4
P-3	C 100重量部	50~80	SA-5 2.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 5重量部	SP-3 50重量部	67/33	135000	3.5
P-4	C 100重量部	50~80	SA-8 2.5重量部	オクタデシルトリエトキシシラン 3重量部	SP-4 100重量部	50/50	84500	2.5
P-5	A 100重量部	121	SA-10 0.5重量部	ビニルトリエトキシシラン 2.5重量部	SP-5 700重量部	13/87	—*	
P-6	F 100重量部	328	SA-1 2.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 5重量部	SP-6 25重量部	80/20	66000	2.7
P-7	D 100重量部	10~20	SA-8 5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 10重量部	SP-7 200重量部	33/67	144000	3.2
P-8	A 100重量部	121	SA-4 2重量部	ビニルトリアセトキシシラン 2.5重量部	SP-8 50重量部	67/33	109000	3.4
P-9	A 100重量部	121	SA-6 2.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 1重量部	SP-9 100重量部	50/50	—*	
P-10	C 100重量部	50~80	SA-7 3重量部	メチルビニルジメトキシシラン 5重量部	SP-10 100重量部	50/50	123000	3.2

【0060】

* * 【表2】

表2 (表1続き)

NO.	コロイド状 シリカ	コア粒子 径 (nm)	分 散 剤	シリカ/ポリマー結合用モノマー	シ ェ ル ポリマー (SP群)	c/s比 (wt比)	Mn	Mw/Mn
P-11	A 100重量部	121	SA-8 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 2.5重量部	SP-11 100重量部	50/50	98300	3.0
P-12	F 100重量部	328	SA-2 0.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルメチル ジメトキシシラン 2重量部	SP-12 50重量部	67/33	—*	
P-13	I 100重量部	15	SA-5 7重量部	デシルトリメトキシシラン 10重量部	SP-13 200重量部	33/67	102000	2.9
P-14	B 100重量部	40~60	SA-4 4重量部	ビニルトリエトキシシラン 5重量部	SP-14 100重量部	50/50	88500	2.7
P-15	A 100重量部	121	SA-3 1.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 3重量部	SP-15 200重量部	33/67	138000	3.6
P-16	D 100重量部	10~20	SA-1 5重量部	ビニルトリメトキシシラン 5重量部	SP-16 100重量部	50/50	115000	3.5
P-17	A 100重量部	121	SA-4 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 2.5重量部	SP-17 50重量部	67/33	127000	3.4
P-18	A 100重量部	121	SA-3 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 2.5重量部	SP-18 100重量部	50/50	98600	3.4
P-19	A 100重量部	121	SA-3 1.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 2.5重量部	SP-19 300重量部	25/75	115000	3.5
P-20	C 100重量部	50~80	SA-5 2.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン 5重量部	SP-20 50重量部	67/33	87500	3.0

【0061】上段：構成成分種、下段：使用量（数値はいずれも固形分換算値）

コロイド状シリカA：スノーテックス-ZL（粒子径121nm）；日産化学（株）製

コロイド状シリカB：スノーテックス-XL（粒子径40~60nm）；日産化学（株）製

コロイド状シリカC：スノーテックス-YL（粒子径5※50

※0~80nm）；日産化学（株）製

コロイド状シリカD：スノーテックス-C（粒子径10~20nm）；日産化学（株）製

コロイド状シリカE：PST-2（粒子径210nm）；日産化学（株）製

コロイド状シリカF：MP-3020（粒子径328nm）；日産化学（株）製

コロイド状シリカG：合成品（粒子径147nm、変動係数19%）

コロイド状シリカH：合成品（粒子径270nm、変動係数27%）

コロイド状シリカI：スノーテックス-30（粒子径1*

*5nm）；日産化学（株）製

*架橋ポリマーなので分子量測定不可。

【0062】

【表3】

表 3

ML	コロイド状シリカ	コア粒子径 (nm)	分散剤	シリカ/ポリマー結合用モノマー	シェルポリマー (SP群)	c/s比 (wt比)	Mn	Mw/Mn
P-21	E 100重量部	210	SA-8 1重量部	オクタデシルトリエトキシシラン 3重量部	SP-21 100重量部	50/50	82500	2.7
P-22	A 100重量部	121	SA-10 0.5重量部	ビニルトリエトキシシラン 2.5重量部	SP-22 400重量部	20/80	91000	2.8
P-23	B 100重量部	40~60	SA-1 2.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 5重量部	SP-23 50重量部	67/33	—	—
P-24	D 100重量部	10~20	SA-8 5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 10重量部	SP-24 100重量部	50/50	—	—
P-25	A 100重量部	121	SA-4 2重量部	ビニルトリアセトキシシラン 2.5重量部	SP-25 50重量部	67/33	99500	3.0
P-26	A 100重量部	121	SA-6 2.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 1重量部	SP-26 100重量部	50/50	111000	3.8
P-27	C 100重量部	50~80	SA-7 3重量部	メチルビニルジメトキシシラン 5重量部	SP-27 100重量部	50/50	135000	3.8
P-28	A 100重量部	121	SA-9 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン 2.5重量部	SP-28 100重量部	50/50	124000	3.6
P-29	A 100重量部	121	SA-8 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 2.5重量部	SP-29 100重量部	50/50	115000	3.4
P-30	I 100重量部	15	SA-5 7重量部	デシルトリメトキシシラン 10重量部	SP-30 200重量部	33/67	—	—

【0063】

※ ※【表4】

表4（表3続き）

ML	コロイド状シリカ	コア粒子径 (nm)	分散剤	シリカ/ポリマー結合用モノマー	シェルポリマー (SP群)	c/s比 (wt比)	Mn	Mw/Mn
P-31	B 100重量部	40~60	SA-4 4重量部	ビニルトリエトキシシラン 5重量部	SP-31 100重量部	50/50	104000	3.4
P-32	A 100重量部	121	SA-3 1.5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 3重量部	SP-32 200重量部	33/67	120000	3.5
P-33	D 100重量部	10~20	SA-1 5重量部	ビニルトリメトキシシラン 5重量部	SP-33 100重量部	50/50	95600	2.7
P-34	C 100重量部	50~80	SA-4 1重量部	フェニルトリメトキシシラン 2.5重量部	SP-34 100重量部	50/50	78800	2.4
P-35	F 100重量部	328	ポリビニルアルコール 46重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 15重量部	SP-29 230重量部	30/70	88000	2.5
P-36	H 100重量部	270	ポリビニルアルコール 46重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 15重量部	SP-34 230重量部	30/70	96500	2.8
P-37	G 100重量部	147	ポリビニルアルコール 20重量部	ビニルトリメトキシシラン 10重量部	SP-11 100重量部	50/50	86300	2.6
P-38	H 100重量部	270	ポリビニルアルコール 5重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 5重量部	SP-28 100重量部	50/50	103000	3.0
P-39	A 100重量部	121	ポリビニルアルコール 2重量部	フェニルトリメトキシシラン 2重量部	SP-30 10重量部	91/9	—	—

【0064】以下に本発明の複合粒子の合成例を示す。

合成例1 P-11の合成

攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300ml、界面活性剤S★50

★A-8の70%水溶液0.57gをそれぞれ添加、攪拌

した。上述の反応液にコロイダルシリカ（日産化学

（株）社製ST-ZL、粒径121nm）45.6%液

87.7gを攪拌下ゆっくり添加した後、反応液のpH

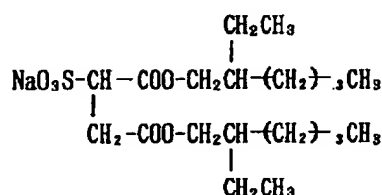
を2N硫酸を用い7.5に調整した。窒素気流下で80℃に昇温した後3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1.0gを添加し4時間攪拌を続けシリカ粒子の表面修飾を完結させた(SA-8の液濃度:0.1重量%)。この後、過硫酸カリウム0.128gを蒸留水8mlに溶解した液(開始剤溶液)を添加し直ちに、モノマー-5を8g、n-ブチルアクリレート32gを混合した液(モノマー液)を定速滴下装置を用いて3時間にわたり滴下した。モノマー液の滴下終了時点で*

*同開始剤溶液を再度添加し、さらにそのまま80℃で3時間加熱攪拌を続けシード重合を完結させた。これを室温まで冷却後、ろ過して固形分18.0重量%、平均粒径192nm、変動係数〔=(粒径の標準偏差/平均粒径)×100〕25%の複合微粒子分散物436g(収率98%)を得た。

【0065】

【化19】

SA-8

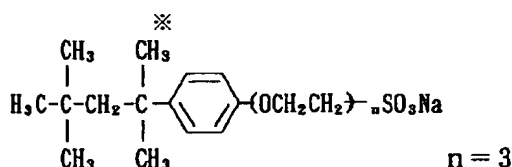


【0066】合成例2 P-29の合成

攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300ml、界面活性剤SA-8の70%水溶液0.57gをそれぞれ添加、攪拌した。上述の反応液にコロイダルシリカ(日産化学(株)社製ST-ZL、粒径70~100nm)45.6%液87.7gを攪拌下ゆっくり添加した後、反応液のpHを2N硫酸を用い7.5に調整した。窒素気流下で80℃に昇温した後3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1.0gを添加し4時間攪拌を続けシリカ粒子の表面修飾を完結させた(SA-8の液濃度:0.1重量%)。この後、過硫酸カリウム0.128gを蒸留水8mlに溶解した液(開始剤溶液)を添加し直ちに、モノマー-15を8g、n-ブチルアクリレート32gを混合した液(モノマー液)を定速滴下装置を用いて3時間にわたり滴下した。モノマー液の滴下終了時点で同開始剤溶液を再度添加し、さらにそのまま80℃で3時間加熱攪拌を続けシード重合を完結させた。これを室温まで冷却後、ろ過して固形分17.9重量%、平均粒径185nm、変動係数〔=(粒径の標準偏差/平均粒径)×100〕24%の複合微粒子分散物430g(収率96%)を得た。

【0067】合成例3 P-34の合成

SA-4



【0069】合成例4 P-36の合成

〔コロイダルシリカの調製〕攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した3000mlのガラス製三口フラスコに、エタノール2534ml、蒸留水100ml、28%アンモ★50

※攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水280ml、界面活性剤SA-4の4.3%水溶液9.3gをそれぞれ添加、攪拌した。上述の反応液にコロイダルシリカ(日産化学(株)社製ST-YL、粒径50~80nm)40.6%液98.5gを攪拌下ゆっくり添加した後、反応液のpHを2N硫酸を用い7.5に調整した。窒素気流下で80℃に昇温した後フェニルトリメトキシシラン1.0gを添加し4時間攪拌を続けシリカ粒子の表面修飾を完結させた(SA-4の液濃度:0.1重量%)。この後、過硫酸カリウム0.128gを蒸留水8mlに溶解した液(開始剤溶液)を添加し直ちに、モノマー-16を20g、スチレン20gを混合した液(モノマー液)を定速滴下装置を用いて3時間にわたり滴下した。モノマー液の滴下終了時点で同開始剤溶液を再度添加し、さらにそのまま80℃で3時間加熱攪拌を続けシード重合を完結させた。これを室温まで冷却後、ろ過して固形分17.9重量%、平均粒径163nm、変動係数〔=(粒径の標準偏差/平均粒径)×100〕25%の複合微粒子分散物440g(収率98%)を得た。

【0068】

40 【化20】

★ニア水100g、テトラエトキシシラン150gをそれぞれ添加し、内温が30℃になるように設定し24時間攪拌した。これをろ過して固形分1.8重量%、平均粒径274nm、変動係数26%のコロイダルシリカ水分

31

散物2150g(収率89%)を得た。

〔カップリング剤処理〕攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した1000mlのガラス製三口フラスコに、上述のコロイダルシリカ水分散物728g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MOPS)

1.96g、28%アンモニア水5gをそれぞれ添加し、室温で24時間攪拌した。これをろ過して固形分2.1重量%、平均粒径278nm、変動係数27%のコロイダルシリカ水分散物731g(収率95%)を得た。

〔シード分散重合〕攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した200mlのガラス製三口フラスコに、上述のMOPS修飾コロイダルシリカ分散物61.4g、エタノール33ml、ポリビニルピロリドン(GAF製K-90)0.6g、モノマー-16を1.5g、スチレン1.5gをそれぞれ加え、窒素気流下で70℃に昇温した後ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネー *

表 5

32

*ト)0.06gをエタノール26gに溶解した液(開始剤溶液)を添加し、そのまま70℃で8時間加熱攪拌を続けシード分散重合を完結させた。

【0070】これを室温まで冷却後、ろ過して固形分4.2重量%、平均粒径521nm、変動係数29%の複合微粒子分散物89g(収率87%)を得た。分散重合を用いて合成した他の複合微粒子分散物も同様にして合成した。その他の複合微粒子分散物も合成例1~3あるいは合成例4に準じて合成した。以下に本発明で検討したコロイド状シリカをコアとし、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有する有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状の複合粒子の例について列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

【表5】

NO.	収率 (%)	粒子径 (nm)	変動係数 (%)	合 成 法
P-1	98	180	25	乳化重合
P-2	97	105	25	乳化重合
P-3	97	93	24	乳化重合
P-4	96	100	24	乳化重合
P-5	98	279	24	乳化重合
P-6	97	360	23	乳化重合
P-7	98	32	26	乳化重合
P-8	98	155	25	乳化重合
P-9	98	175	25	乳化重合
P-10	96	98	24	乳化重合
P-11	98	192	25	乳化重合
P-12	95	380	25	乳化重合
P-13	95	35	26	乳化重合
P-14	97	82	26	乳化重合
P-15	98	229	26	乳化重合
P-16	96	33	25	乳化重合
P-17	96	160	25	乳化重合
P-18	97	175	26	乳化重合
P-19	98	230	24	乳化重合
P-20	97	89	25	乳化重合
P-21	96	308	25	乳化重合
P-22	98	262	26	乳化重合
P-23	98	70	25	乳化重合
P-24	97	25	25	乳化重合
P-25	99	167	24	乳化重合
P-26	96	179	24	乳化重合
P-27	97	95	25	乳化重合
P-28	96	200	26	乳化重合
P-29	96	185	24	乳化重合
P-30	98	30	24	乳化重合
P-31	98	74	25	乳化重合
P-32	97	230	24	乳化重合
P-33	95	24	26	乳化重合
P-34	98	163	25	乳化重合
P-35	90	650	27	分散重合
P-36	87	521	29	分散重合
P-37	87	221	29	分散重合
P-38	90	410	28	分散重合
P-39	90	130	27	分散重合

【0072】本発明の比較検討用粒子を表6に示す。

※【表6】

【0073】

※

表 6

NO.	コロイド状シリカ	コア粒子径 (nm)	分散剤	シリカ/ポリマー結合用モノマー	シェルポリマー (SP群)	c/s比 (wL比)	粒子径 (nm)	合成法
Q-1	A 100重量部	121	SA-8 1重量部	3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 2.5重量部	n-ブチル アクリレート 100重量部	50/50	181	乳化重合
Q-2	—	—	SA-8 1重量部	—	SP-29 100重量部	—	109	乳化重合
Q-3	A 100重量部	121	SA-8 1重量部	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2.5重量部	—	—	123	—

上段：構成成分、下段：使用量（数値はいずれも固形分換算値）

コロイド状シリカA：スノーテックス-ZL（粒子径121nm）；日産化学（株）製

【0074】表6に示した比較検討用粒子の合成例を以下に示す。

【0075】比較合成例1

Q-1の合成（ゼラチン反応性基を持たない複合粒子）
 攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300ml、界面活性剤SA-8の70%水溶液0.57gをそれぞれ添加、攪拌した。上述の反応液にコロイダルシリカ（日産化学（株）社製ST-ZL、粒径70～100nm）45.6%液87.7gを攪拌下ゆっくり添加した後、反応液のpHを2N硫酸を用い7.5に調整した。窒素気流下で80℃に昇温した後3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1.0gを添加し4時間攪拌を続けシリカ粒子の表面修飾を完結させた（SA-8の液濃度：0.1重量%）。この後、過硫酸カリウム0.128gを蒸留水8mlに溶解した液（開始剤溶液）を添加し直ちにn-ブチルアクリレート40g（モノマー液）を定速滴下装置を用いて3時間にわたり滴下した。モノマー液の滴下終了時点で同開始剤溶液を再度添加し、さらにそのまま80℃で3時間加熱攪拌を続けシード重合を完結させた。これを室温まで冷却後、ろ過して固形分18.0重量%、平均粒径181nm、変動係数 $\left[\frac{\text{粒径の標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100 \right] 25\%$ の複合微粒子分散物440g（収率97%）を得た。

【0076】比較合成例2

Q-2の合成〔シェルポリマーのみからなる粒子〕
 攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300ml、界面活性剤SA-8の70%水溶液0.57gをそれぞれ添加、攪拌した。反応液のpHを2N硫酸を用い7.5に調整した後、窒素気流下で80℃に昇温した。この後、過硫酸カリウム0.128gを蒸留水8mlに溶解した液（開始剤溶液）を添加し直ちに、モノマー15を8g、n-ブチルアクリレート32gを混合した液（モノマー液）を定速滴下装置を用いて3時間にわたり滴下した。モノマー*50

*一液の滴下終了時点で同開始剤溶液を再度添加し、さらにそのまま80℃で3時間加熱攪拌を続けシード重合を完結させた。これを室温まで冷却後、ろ過して固形分10.9重量%、平均粒径109nm、変動係数15%の微粒子分散物350g（収率95%）を得た。

【0077】比較合成例3

Q-3の合成（ゼラチン反応性シランカップリング剤処理シリカ）
 攪拌装置、温度計、還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300ml、界面活性剤SA-8の70%水溶液0.57gをそれぞれ添加、攪拌した。上述の反応液にコロイダルシリカ（日産化学（株）社製ST-ZL、粒径70～100nm）45.6%液87.7gを攪拌下ゆっくり添加した後、反応液のpHを2N硫酸を用い7.5に調整した。窒素気流下で80℃に昇温した後γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0gを添加し4時間攪拌を続けシリカ粒子の表面修飾を完結させた。これを室温まで冷却後、ろ過して固形分46.2重量%、平均粒径123nm、変動係数16%の微粒子分散物88.0g（収率99%）を得た。

【0078】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層と少なくとも一層の非感光性親水性コロイド層を有していてもよく、本発明のコロイド状シリカをコアとし、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有する有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状の複合粒子は黑白感光材料（特に製版用感光材料、X線感光材料）、カラー感光材料のいずれにおいても使用できる。

【0079】特に、レンズ付きフィルムユニットに適用した場合にも効果を発現しやすく有効である。

【0080】また、本発明は透明磁気記録層を有するハロゲン化銀写真材料に使用することもできる。磁気記録を担持したハロゲン化銀感光材は、特開平6-35118

号、特開平6-17528号、発明協会公開技報94-6023に詳細に記載される予め熱処理したポリエステル層の薄層支持体、例えば、ポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体で、50 μ m \sim 300 μ m、好ましくは50 μ m \sim 200 μ m、より好ましくは80 \sim 115 μ m、特に好ましくは85 \sim 105 μ mを40 $^{\circ}$ C以上、ガラス転移点温度以下の温度で1 \sim 1500時間熱処理（アニール）し、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の紫外線照射、特公昭48-5043号、特開昭51-131576号等に記載のコロナ放電、特公昭35-7578号、特公昭46-43480号記載のグロー放電等の表面処理し、USP5, 326, 689号に記載の下塗りを行い必要に応じてUSP2, 761, 791号に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505号、特開平4-195726号、特開平6-59357号記載の強磁性体粒子を塗布すれば良い。なお、上述した磁性層は特開平4-124642号、特開平4-124645号に記載されたストライプ状でも良い。更に必要に応じて、特開平4-62543号の帯電防止処理をし、最後にハロゲン化銀乳剤を塗布した物を用いる。ここで用いるハロゲン化銀乳剤は特開平4-166932号、特開平3-41436号、特開平3-41437号を用いる。こうして作る感材は特公平4-86817号記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146号記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560号に記載される方法に従って、従来の135サイズよりも細幅のフィルムにカットし、従来よりも小さい小フォーマット画面にマッチするようにパーフォレーションをフォーマット画面当たり片側2穴穿孔する。

【0081】こうして出来たフィルムは特開平4-157459号のカートリッジ包装体や特開平5-210202号実施例の図9記載のカートリッジ、またはUSP4, 221, 479号のフィルムパトローネやUSP4, 834, 308号、USP4, 834, 366号、USP5, 226, 613号、USP4, 846, 418号記載のカートリッジに入れて使用する。ここで用いるフィルムカートリッジまたはフィルムパトローネはUSP4, 848, 893号、USP5, 317, 355号の様にベロが収納できるタイプが光遮光性の観点で好ましい。さらには、USP5, 296, 886号の様なロック機構を持ったカートリッジやUSP5, 347, *

*334号に記載される使用状態が表示されるカートリッジ、二重露光防止機能を有するカートリッジが好ましい。また、特開平6-85128号に記載の様にフィルムを単にカートリッジに差し込むだけで容易にフィルムが装着されるカートリッジを用いても良い。こうして作られたフィルムカートリッジは次に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、様々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886号、特開平6-99908号に記載の簡易装填式のカメラや特開平6-57398号、特開平6-101135号記載の自動巻き上げ色像カメラや特開平6-205690号に記載の撮影途中でフィルムの種類を取り出し交換出来るカメラや特開平5-293138号、特開平5-283382号に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイビジョン撮影、通常撮影（プリントアスペクト比選択の出来る磁気記録可能）をフィルムに磁気記録出来るカメラや特開平6-101194号に記載の二重露光防止機能を有するカメラや特開平5-150577号に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ（パトローネ）の機能を充分発揮できる。この様にして撮影されたフィルムは特開平6-222514号、特開平6-222545号に記載の自現機で処理するか、処理の前または最中または後で特開平6-95265号、特開平4-123054号に記載のフィルム上の磁気記録の利用法を用いても良いし、特開平5-19364号記載のアスペクト比選択機能を利用しても良い。現像処理する際シネ型現像であれば、特開平5-119461号記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際または後、特開平6-148805号記載のアタッチ、デタッチ処理する。こうして処理した後で、特開平2-184835号、特開平4-186335号、特開平6-79968号に記載の方法でカラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換しても良い。更には、特開平5-11353号、特開平5-232594号に記載のインデックスプリント及び返却カートリッジと共に顧客に返却しても良い。

【0082】本発明がカラー感光材料である場合に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23 \sim 24頁	648頁右欄 \sim 649頁右欄	866 \sim 868頁
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. かぶり防止	24 \sim 25頁	649頁右欄	868 \sim 870頁

37			38
剤、安定剤			
6. 光吸収剤、	25～26頁	649頁右欄～	873頁
フィルター		650頁左欄	
染料、紫外			
線吸収剤			
7. ステイン	25頁右欄	650頁左欄	872頁
防止剤		～右欄	
8. 色素画像	25頁	650頁左欄	872頁
安定剤			
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
10. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
11. 可塑剤、	27頁	650頁右欄	876頁
潤滑剤			
12. 塗布助剤、	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
表面活性剤			
13. スタチック	27頁	650頁右欄	876～877頁
防止剤			
14. マット剤			878～879頁

【0083】

*較例)とした。数字は m^2 当りの添加量を表わす。なお添

【実施例】

20 加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

実施例-1

特開平2-854号公報第20頁～第24頁に記載された実施例1に従って、下塗りを施した厚み 127μ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101(比*

【0084】第2保護層の添加物種、添加量を表7に示すように変更した以外は試料101と同様にして試料102～115を作製した。

【0085】

【表7】

表 7

試料No.	第 20 層 添 加 物	添加量 (g/m^2)	接着コマ数	表面光沢	ヘイズ	粒状性	膜脆性	備 考
101	—	—	36	100	100	タイプ	タイプ	コントロール
102	ポリメチルメタクリレート追添加 (平均粒径 $1.5\mu\text{m}$)	0.10	1	85	145	劣る	やや劣る	比較例
103	比較例A	0.20	7	91	108	同等	やや劣る	比較例
104	比較例B	0.20	21	90	110	同等	やや劣る	比較例
105	比較例C	0.20	11	91	108	同等	やや劣る	比較例
106	比較例D	0.20	10	89	112	同等	劣る	比較例
107	比較例E	0.20	30	89	112	同等	同等	比較例
108	P-2	0.20	1	93	106	同等	同等	本発明
109	P-11	0.20	1	92	106	同等	同等	本発明
110	P-20	0.20	1	93	105	同等	同等	本発明
111	P-29	0.20	1	93	106	同等	同等	本発明
112	P-30	0.20	2	92	105	同等	同等	本発明
113	P-34	0.20	0	91	105	同等	同等	本発明
114	P-29	0.30	0	93	105	同等	同等	本発明
115	P-29	0.40	0	92	106	同等	同等	本発明

比較例A: Q-1

比較例B: Q-2とコロイダルシリカAの等量混合物(固形分)

比較例C: Q-3

比較例D: コロイダルシリカA

比較例E: Q-2

【0086】これらの試料に露光を与え現像処理を施した。得られた試料について耐接着性、表面光沢、ヘイズ、粒状性、膜脆性について評価した結果を表7にまと

※めて示した。耐接着性の評価は、透明スリーブに 30°C 90%RHの雰囲気下に20日間入れたものの接着コマ数で表した(接着コマ数が小さいほど優れる)。接着コ

マ数は画像部にかかる接着跡の見られるコマの数を数えた値である(全コマ数は36コマ)。表面光沢は60度の反射率を表し、試料101を100とし相対比較した(値が大きいほど優れる)。ヘイズはヘイズメーターで測定し、試料101を100とし相対比較した(値が小さいほど優れる)粒状性はプロジェクターで投影し低濃度部の粒子の荒れを試料101と相対比較した。膜物性は-20℃でのヒビワレを試料101と相対比較する方法を取った。

【0087】表7の結果から明らかなように、平均粒径10の大きいマツト剤を添加した試料102は耐接着性に優

れるが、表面光沢、ヘイズ、粒状性を悪くする。また試料103~107は耐接着性の改良効果が不十分であり、膜脆性、ヘイズも悪かった。これに対し本発明試料108~115は耐接着性に優れ、ヘイズ、粒状性、膜物性ともに問題なかった。

【0088】

【発明の効果】本願発明のコロイド状シリカをコア、有機硬膜剤またはゼラチンと反応して共有結合を生成する官能基を有する有機ポリマーをシェルとするコア/シェル状複合粒子を使用することにより感光材料の圧力かぶりとひび割れが著しく減少することが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 石垣 邦雄
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内